

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP1178961
Publication date: 1989-07-17
Inventor: OKAMURA HISASHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: G03C1/30; G03C1/34
- european: G03C7/392B4
Application number: JP19870335608 19871229
Priority number(s): JP19870335608 19871229

Report a data error here

Abstract of JP1178961

PURPOSE:To obtain a sensitive material hardly causing fogging and having superior preservability by incorporating at least one kind of specified mercapto compd. and carrying out hardening with at least one kind of specified vinylsulfone compd. **CONSTITUTION:**At least one kind of mercapto compd. represented by formula I is incorporated and hardening is carried out with at least one kind of vinylsulfone compd. represented by formula II. In the formula I, Q is a heterocyclic group having directly or indirectly bonded at least one group selected among -SO₃H, -CO₂H, -OH and -N-R<1>(-R<2>) or a salt thereof and each of R<1> and R<2> is H, alkyl or aralkyl and may be different from each other. In the formula II, L is a bivalent org. group, each of (m) and (n) is a positive integer and (p) is 0 or 1. A sensitive material hardly causing fogging and having superior raw stock preservability can be obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-178961

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月17日

G 03 C 1/34
1/30

Z-7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全28頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭62-335608

⑯ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑰ 発 明 者 岡 村 寿 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑱ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑲ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有したハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式(I)で表わされるメルカプト化合物の少なくとも一種を含有し、さらに一般式(II)で表わされるビニルスルホン化合物の少なくとも一種によって硬膜されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

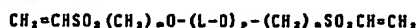
一般式(I)



式中Qは $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、 $-OH$ 、 $-N\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$ の群

から選ばれた基あるいはその塩のすくなくとも1個を直接または間接に有する複置基を表わし、 R^1 、 R^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良く、水素原子、アルキル基、またはアラルキル基をあらわす。

一般式(II)



式中、Lは2価の有機基を表す。 m 、 n は正の整数を表わし、 p は0または1を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は迅速作用硬膜剤を含み、かつカブリが少なく保存性のすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

近年ハロゲン化銀カラー写真感光材料は高感度化のためにハロゲン化銀粒子の大サイズ化、用いるカプラーの高活性化などが行なわれると共に、高画質化のために種々の高機能性カプラーが使用されている。

例えば特開昭57-151944号、および同58-217932号等の公報で開示された現像液失活型DIRカプラー、米国特許第4,248,962号および特開昭57-154234号等の公報で開示されたタイミング型DIRカプラー、

特開昭60-184248号および同60-185950号等の公報で開示された反応型DIRカプラー等が画像の鮮鋭度向上等の目的で使用されている。

これらの機能性カプラーは目的とする時期(例えば現像処理時)に素早く化学反応をおこし、所定の効果(例えば現像抑制効果)を引きおこす目的で設計されている。このため、分子中に必然的に化学反応性の高い構造部分を持ち、これによって特に湿気などにより加水分解等を受け易いものであった。

一般にハロゲン化銀カラー写真材料にはバインダーとして吸湿し易いゼラチンが用いられているため、前記の機能性カプラーを使用したハロゲン化銀カラー写真材料を高湿度雰囲気下で保存すると、機能性カプラーが加水分解を受けるためか、所定の画質向上効果を示さないだけでなく、最高濃度の低下あるいは感度の低下といったハロゲン化銀カラー写真材料にとって致命的な悪作用を及ぼすことすらあった。このため高画質を維持す

るため、ハロゲン化銀カラー写真感光材料は低湿度雰囲気のもとで保存する必要があった。

一方、一般に写真感光材料のバインダーとしては、多くの場合固状になったゼラチンが使用され、そのゼラチン層の耐水性および機械的強度を高めるために、硬膜剤と呼ばれる種々の化合物が使用されることは良く知られている。硬膜剤としては例えばホルムアルデヒドの如きアルデヒド系化合物類、米国特許第3,288,775号その他に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物類、特公昭56-48860号、特公昭49-13563号その他に記載されている反応性のエチレン不飽和結合を持つ化合物類、米国特許第3,017,280号等に記載されているアジリジン系化合物類、米国特許第3,091,537号等に記載されているエポキシ系化合物類、ムコロール酸のようなハロゲンカルボキシルアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、等が良く知られている。しかしながらこれらの硬膜剤ではいずれも低湿度雰囲気

下では硬膜作用が遅く、当業界で「後硬膜」と称される長期の経時による写真性の変化が避けられなかった。

極めて興味深い硬膜剤は、特公昭44-29622号、同47-24259号、同47-25373号に記載されている。これらの公報で開示された化合物の中で、エーテル結合を含む化合物は低湿度雰囲気下でも比較的速い硬膜速度を示した。(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの硬膜剤を適用した高感度、高画質のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、低湿度条件で長期保存された場合に、画像の最低濃度すなわちカブリが上昇するという重大な問題が生じた。ハロゲン化銀感光材料は、還元性の物質、塩基性の物質等の存在あるいは種々の化学物質によって、保存中にカブリが増加することがしばしば観測される。通常、これらの化学物質によるカブリは高湿度雰囲気下でより促進すると考えられており、前記の低湿度雰囲気下でのカブリの増加現象の原因としては物理的な要因も考えられ

るが、詳細は未だ明らかではない。

一般にカブリの問題を解決する手段の1つとして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料にカブリ防止剤を添加するという方法が当業界で良く知られている。

すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類、複素環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトピリミジン類、チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン、アザインデン化合物たとえばテトラアザインデン類などのカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

これらのさらに詳しい具体例およびその使用方法については、たとえば米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、同第4,

021, 248号各明細書、または特公昭52-28660号公報の記載を参考にできる。

しかし上記カブリ防止剤をハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用しても種々の副作用を伴うのでその添加量などが制限を受け、そのカブリ防止作用を十分に発揮させることは困難であった。

(発明の目的)

すなわち本発明の第1の目的は、カブリが少なく、生保存性のすぐれた高感度、高画質のハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、経時中に安定した性能を持ち、後硬膜による写真性能変化の少ない高感度、高画質のハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

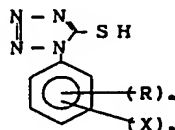
(発明の目的を達成するための手段)

本発明者らは、種々の研究を重ねた結果、上記本発明の目的は支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有したハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式(1)で表されるメルカプト化合物の少なくとも一種を含有し、さらに一般式(2)

なくとも一種を直接または間接に結合した複素環基を表わし、例えばオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、セリナゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ペンタゾール環、ピリミジン環、チアジン環、トリアジン環、チオジアジン環などおよびこれら複素環が更に他の炭素環やヘテロ環と縮合した環例えばベンゾチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセリナゾール環、ナフトオキサゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環などが挙げられる。

さらに好ましくは一般式(1)のメルカプト化合物は以下の一般式(3)であらわすことができる。

一般式(3)



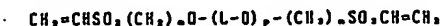
表わされるビニルスルホン化合物の少なくとも一種によって硬膜されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成されることを見いだした。

一般式(1)



式中Qは $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、 $-OH$ 、 $-N\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$ の群から選ばれた基あるいはその塩のすくなくとも1個を直接または間接に有する複素環基を表わし、 R^1 、 R^2 はそれぞれ同じであっても異なっても良く、水素原子、アルキル基、またはアラルキル基をあらわす。

一般式(2)



式中、Lは2価の有機基を表わす。m、nは正の整数を表わし、pは0または1を表わす。

本発明における一般式(1)で表されるメルカプト化合物についてさらに詳細に説明する。

一般式(1)中のQは、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびアミノ基から選ばれたすく

式中、Xは $COOH$ または SO_3H を表わし(Mは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウムを表わす)、nは1または2であり、Rはフェニル基に置換可能な基をあらわし、mは0~2の整数である。

上記一般式(2)において、アルカリ金属の具体例としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどを例示できる。アンモニウムとしては、 NH_4^+ 、 $N(CH_3)_4^+$ 、 $N(C_2H_5)_4^+$ などを例示できる。

またXとしては、特に $COOH$ が好ましい。

一般式(3)においてRとしては具体的には下記のものを挙げる事ができる。すなわち、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基、β-ジメチルアミノエチル基など)、アリール基(例えばフェニル基など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)、アリールオキシ基(例えばフェニルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基など)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、メトキシメチ

ルカルボニルアミノ基など)、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基など)、ジアルキルカルバモイル基(例えばジメチルカルバモイル基など)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基など)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基など)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基など)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基など)、アリールスルホンアミド基(例えばフェニルスルホンアミド基など)、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基など)、ジアルキルスルファモイル基(例えばジメチルスルファモイル基など)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基など)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基など)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基等である。mが2のとき、これら2個の置換基Rは同じでも異ってもよい。

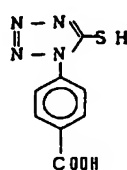
Rとしては、なかでも炭素数3以下のアルキル

基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基が好ましい。

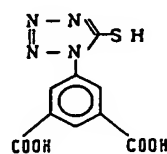
また、mとしては、特に0の場合が好ましい。

一般式(1)で表されるメルカプト化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。但し、これら化合物に限定されるものではない。

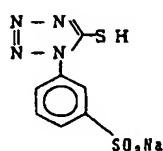
F-1



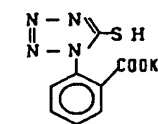
F-2



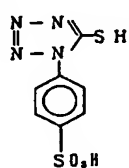
F-3



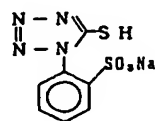
F-4



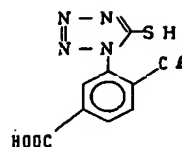
F-5



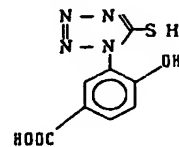
F-6



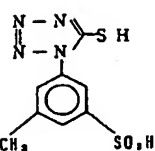
F-11



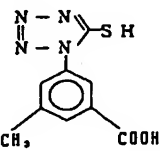
F-12



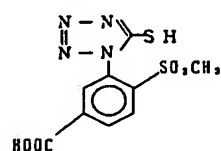
F-7



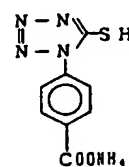
F-8



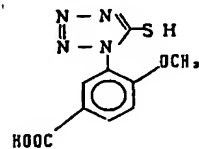
F-13



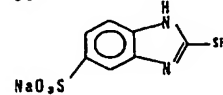
F-9



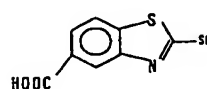
F-10



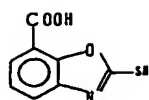
F-14



F-15



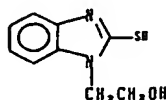
F-16



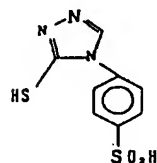
F-17



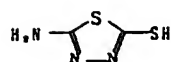
F-18



F-19



F-20



これらメルカプト化合物は特公昭40-28496号、特開昭50-89034号公報に記載された方法で合成できる。

一般式(1)または一般式(3)で示されるメルカプト化合物の添加量は、銀1モルに対して 10^{-3} モル～ 10^{-1} モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-2} モル～ 5×10^{-2} モルである。またこれらのメルカプト化合物を2種以上組み合わせ使用しても良い。

本発明で用いられるメルカプト化合物はハロゲン化銀カラー写真感光材料の保護層、ハロゲン化銀乳剤層、中間層、フィルター層、下塗層、アンチハレーション層、その他の補助層の少なくとも1層に含有させて使用することができる。

本発明で用いられるこのメルカプト化合物をこれらの層中に添加するには、塗布液中にそのまま、あるいは水、アルコール等の溶剤に溶解して添加することができる。

次に本発明に用いる一般式(2)の硬膜剤について更に詳しく説明すると、一般式(2)のLで表わされる2価の基は、好ましくは、炭素数1～10のアルキレン基（例えば、エチレン、トリメチレンなど）、炭素数6～10のアリーレン基（例えば、1,4-フェニレン、1,3-フェニレンなど）、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ で表わされる2価の基、あるいはこれらの2価の基を複数組み合わせで作られる2価の基（例えば、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--CH}_2\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--SO}_2\text{Na--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{--CH}_2\text{--}$ など）が好ましい。また、Lで示される2価基の両端（酸素原子と結合する部分）は炭素原子であることが好ましい。Lは置換されていても良い。n、mは1～6の整数が好ましく、1が特に好ましい。

以下に本発明に使用される一般式(2)で表される硬膜剤の例をあげるが、本発明はこれに限定されるものではない。

(H-1)



(H-2)



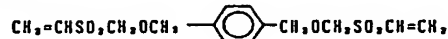
(H-3)



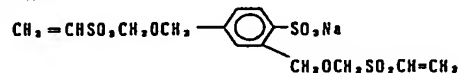
(H-4)



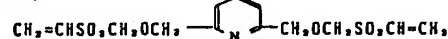
(H-5)



(H-6)



(H-7)



これらの硬膜剤は特公昭44-29622号、同47-24259号、同47-25373号などの公報に記載されている化合物群の一部であり、合成法も上記公報に記述がある。

本発明に使用する硬膜剤の使用量は、目的に応じて任意にえらぶことができる。通常は乾燥ゼラチンに対して0.01から20重量パーセントまでの範囲の割合で使用できる。とくに好ましくは0.05から15重量パーセントまでの範囲の割合で使用する。

本発明の硬膜剤を用いる写真層に特に限定はなく、ハロゲン化銀乳剤層はもとより非感光性層、例えば下塗り層、バック層、フィルター層、中間層、オーバーコート層等のいかなるゼラチン含有写真層にも用いることができる。

本発明の硬膜剤は単独で用いてもよく、本発明の硬膜剤を2種以上混合して用いてもよい。またこれまでに知られている他の硬膜剤と併用して用いてもさしつかえない。公知の硬膜剤としては、たとえば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物類、ジアセチル、シクロペンタンジオンの如きケトン化合物類、ビス(2-クロロエチル尿素)、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、その他米国特許第3,288,775号、同2,732,303号、

英特許第974,723号、同1,167,207号などに記載されている反応性のハロゲンを有する化合物類、ジビニルスルホン、5-アセチル-1,3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、その他米国特許第3,635,718号、同3,232,763号、英特許第994,869号などに記載されている反応性のオレフィンを持つ化合物類、N-ヒドロキシメチルフルイミド、その他米国特許第2,732,316号、同2,586,168号などに記載されているN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号等に記載されているイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号等に記載されているアジリジン化合物類、米国特許第2,725,294号、同2,725,295号等に記載されている酸誘導体類、米国特許第3,091,537号などに記載されているエポキシ化合物類、ムコクロル酸のようなハロゲンカルボキシアルデヒド類をあげることができる。あるいは無機化合物の硬膜剤としてクロム明バン、

硫酸ジルコニウム等がある。また、上記化合物の代りにプレカーサーの形をとっているもの、たとえば、アルカリ金属ビスルファイトアルデヒド付加物、ヒダントインのメチロール誘導体、第一級脂肪族ニトロアルコール、メシルオキシエチルスルホニル系化合物、クロロエチルスルホニル系化合物などと併用してもよい。本発明の硬膜剤と他の硬膜剤を併用して用いる場合、本発明の硬膜剤の使用割合は目的や効果に応じて任意の割合を選ぶことができるが本発明の硬膜剤が50モル%以上であることが好ましい。

本発明の硬膜剤とともに、ゼラチンの硬化を促進する化合物を併用することもできる。例えば、本発明の硬膜剤に、特開昭56-4141号に記載のスルフィン酸基を含有するポリマーを硬膜促進剤として併用する等である。

本発明の硬膜剤を適用するゼラチンは、その製造過程において、ゼラチン抽出前、アルカリ浴に浸漬される所謂アルカリ処理(石灰処理)ゼラチン、酸浴に浸漬される酸処理ゼラチンおよびその

両方の処理を経た二重浸漬ゼラチン、酵素処理ゼラチンのいずれでもよい。さらに本硬膜剤はこれ等のゼラチンを水浴中で加温ないしは蛋白質分解酵素を作用させ、一部加水分解した低分子量のゼラチンにも適用出来る。

本発明によるハロゲン化銀カラー写真感光材料は25℃における相対湿度60%以下の条件で保存されるのが好ましく、25℃における相対湿度30ないし55%の条件で保存されるのが特に好ましい。

(以下余白)

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD)、№17643(1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同№18716(1979年1

226号、同4、414、310号、同4、433、048号、同4、439、520号および英国特許第2、112、157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロゲン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー№17643および同№18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記

1月)、648頁、グラフィケデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Clafkides, Chemic et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.P. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman et al. Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3、574、628号、同3、655、394号および英国特許第1、413、748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガフト著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁(1970年)；米国特許第4、434、

の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄~
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~ 右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、 界面活性剤	26~27頁	同上
13 スタチック 防止剤	27頁	同上

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD)№17643、Ⅵ-C-Gに記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャー№24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー№24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4,500,630号、同第4,54

第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、英国特許第2,102,173号等に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、Ⅵ-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4,248,962号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に還元剤もしくは現像促進剤を

0,654号等に記載のものが特に好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、欧州特許第161,626A号等に記載のものが好ましい。

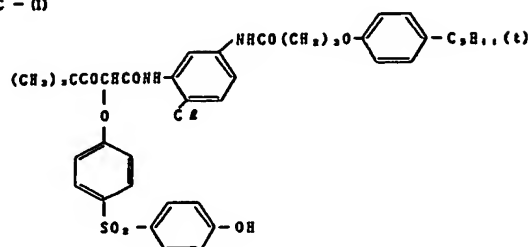
発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー№17643のⅥ-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許

放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

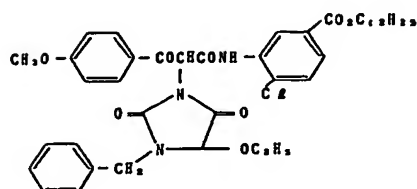
その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950、特開昭62-24252等に記載のDIRレドックス化合物もしくはDIRカプラーを放出するカプラー又はDIRレドックス化合物もしくはDIRカプラーを放出するレドックス化合物、欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R.D.№11449、同24241、特開昭61-201247等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4,553,477号等に記載のリガンド放出カプラー等が挙げられる。

以下に、本発明に使用できるカラーカブラーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

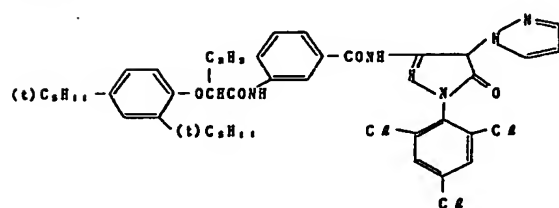
C - (1)



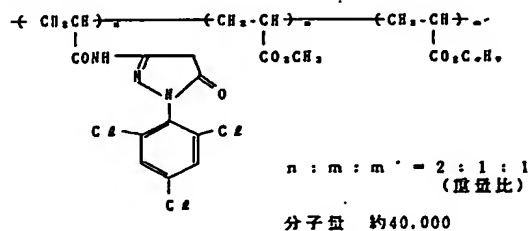
C - (2)



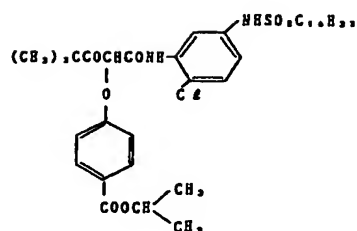
C - (5)



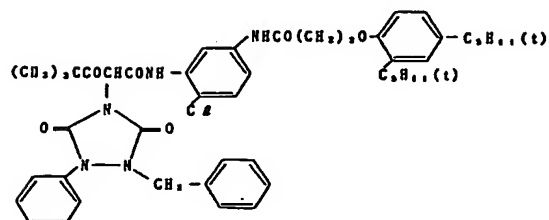
C - (6)



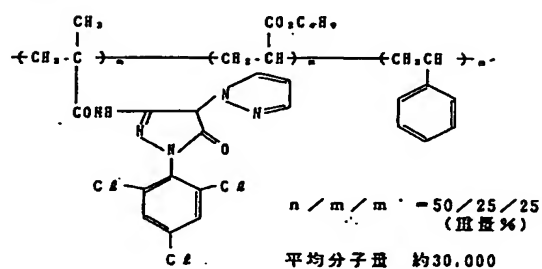
C - (3)



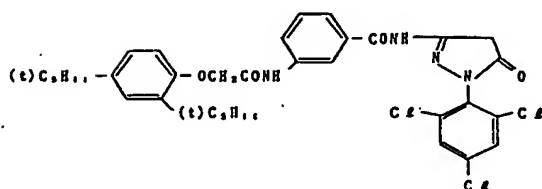
C - (4)

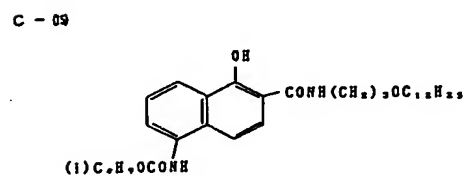
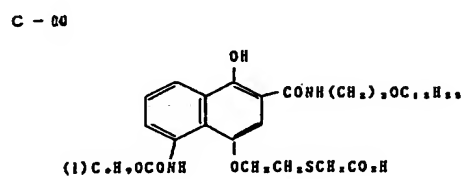
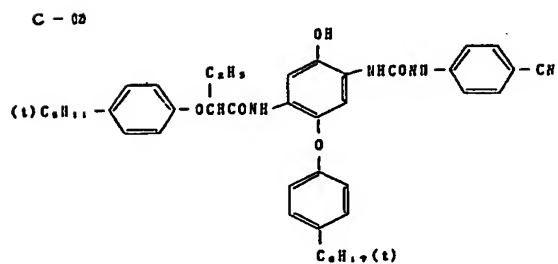
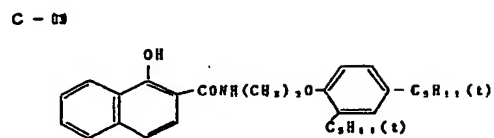
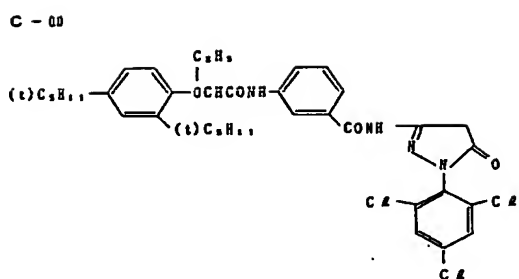
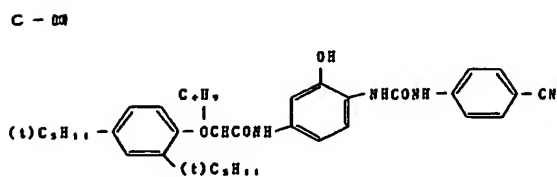
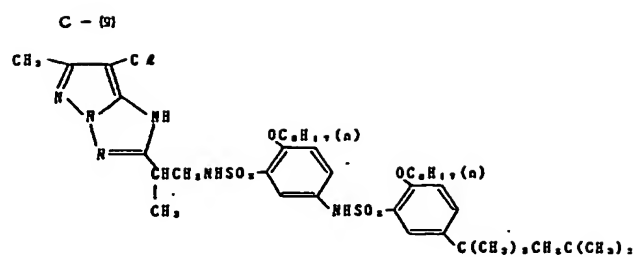


C - (7)

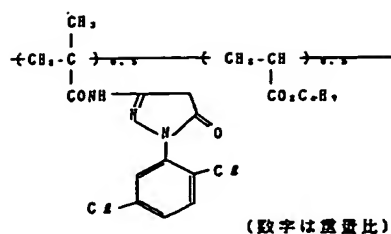


C - (8)

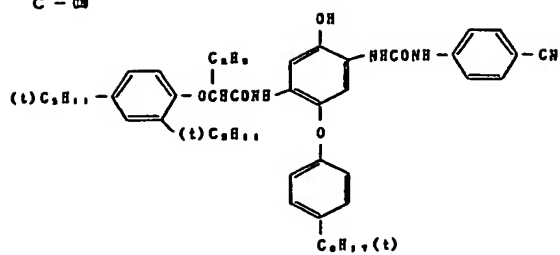




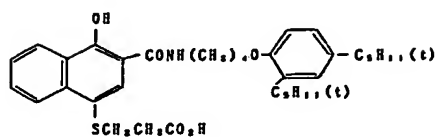
C-09



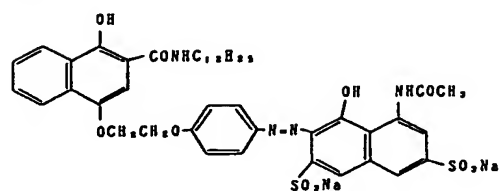
C-08



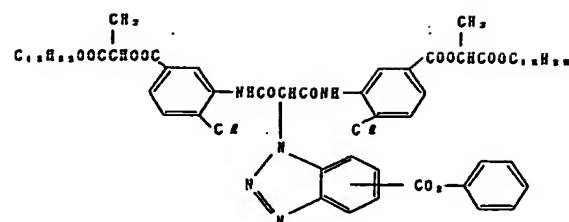
C-07



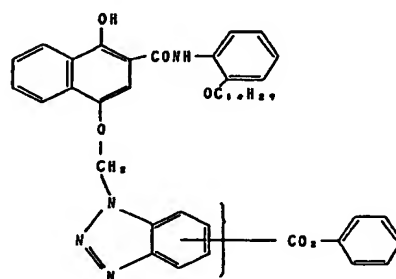
C-06



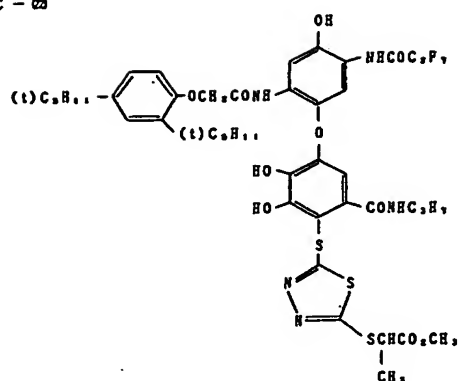
C-05



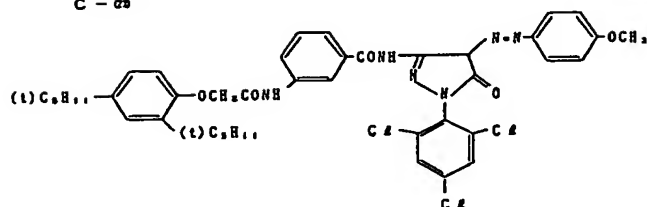
C-04



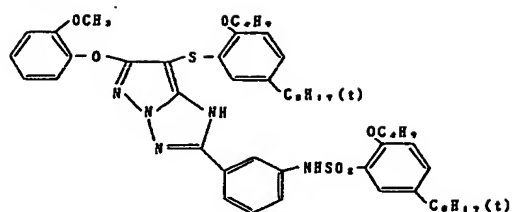
C - 22



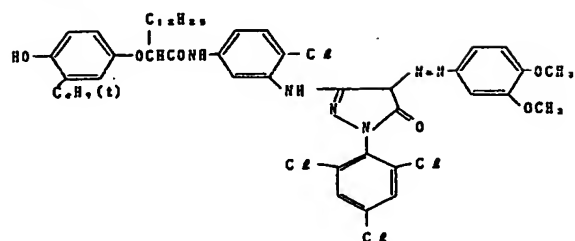
C - 23



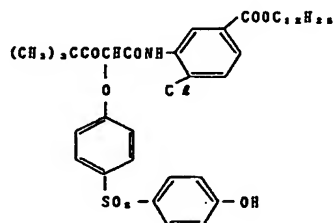
C - (24)



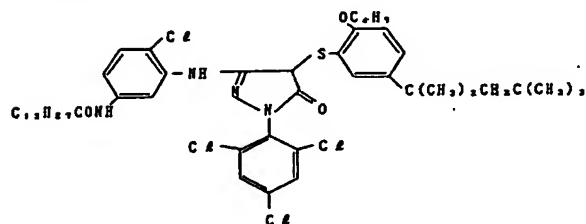
C - (26)



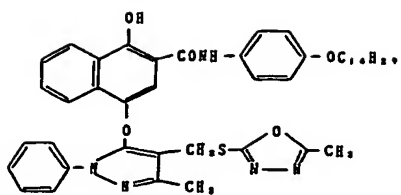
C - (25)



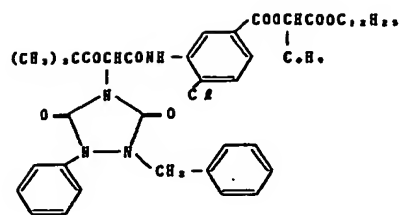
C - (27)



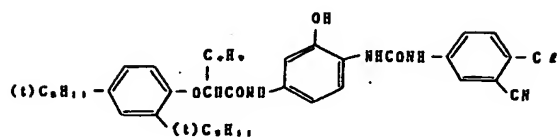
C - (28)



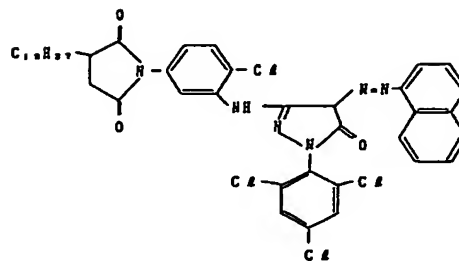
C - (30)



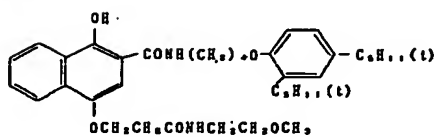
C - (29)



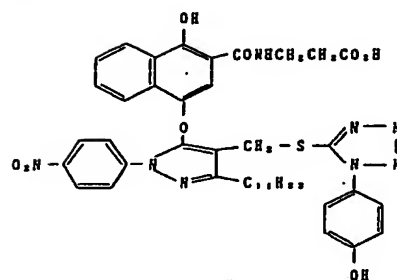
C - (31)



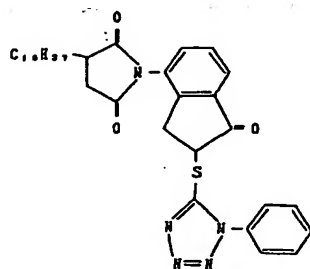
C - (32)



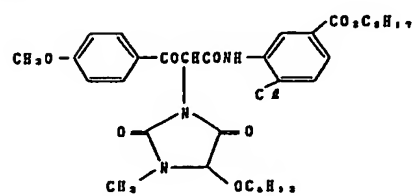
C - (34)



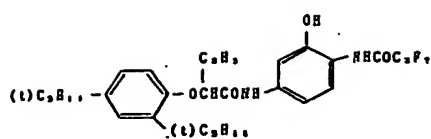
C - (33)



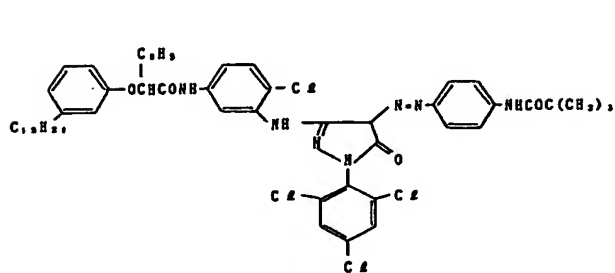
C - (35)



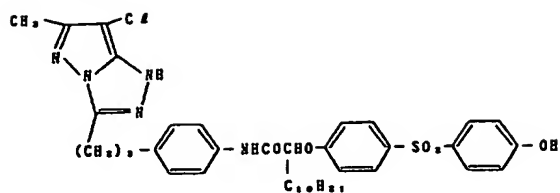
C - (36)



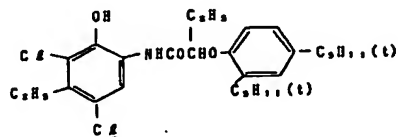
C - (37)



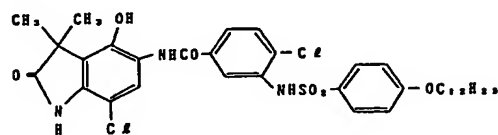
C - (38)



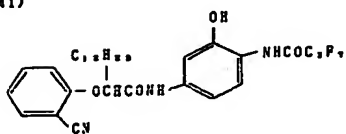
C - (39)



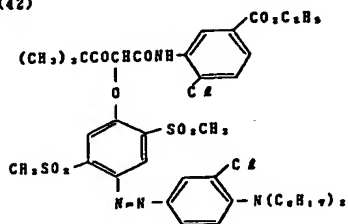
C - (40)



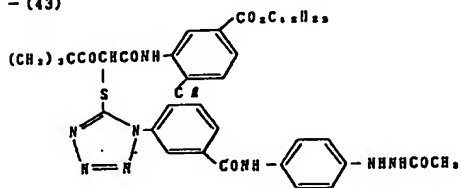
C - (41)



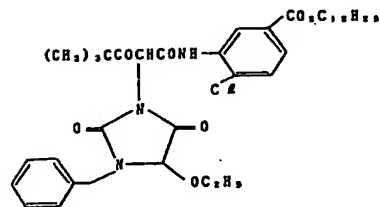
C - (42)



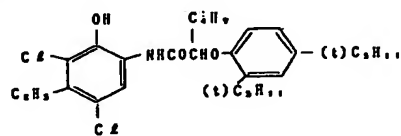
C - (43)



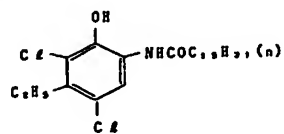
C - (44)



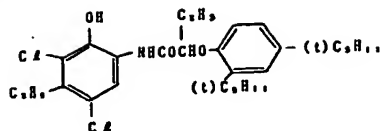
C - (45)



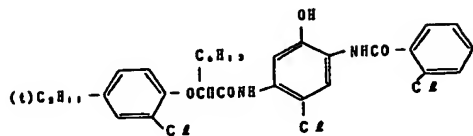
C - (46)



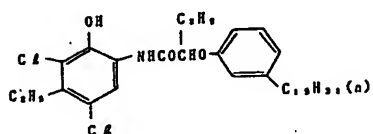
C - (47)



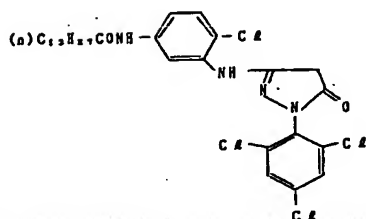
C - (48)



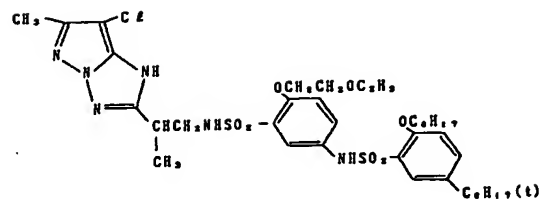
C - (49)



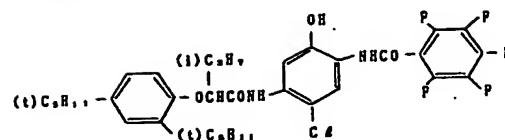
C - (53)



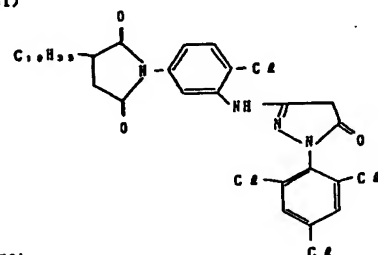
C - (54)



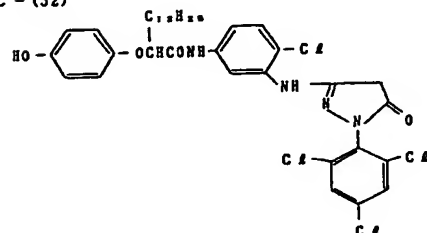
C - (50)



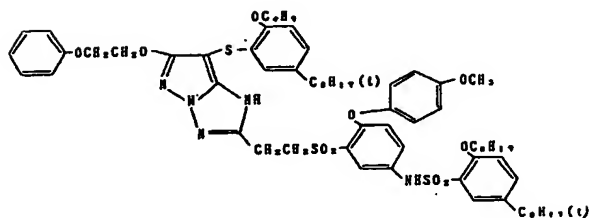
C - (51)



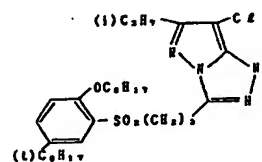
C - (52)



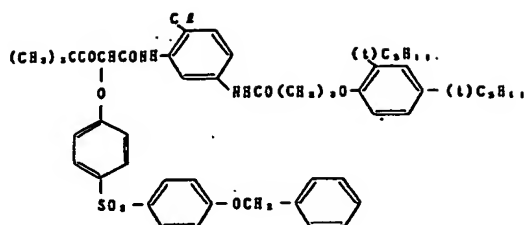
C - (55)



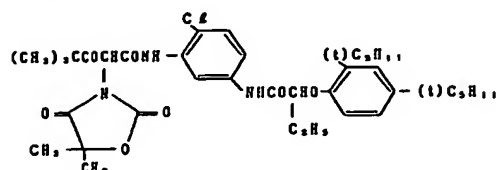
C - (56)



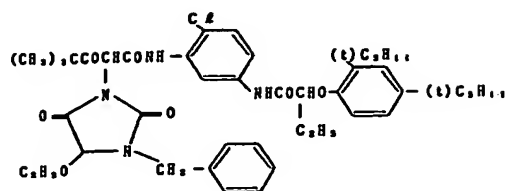
C - (57)



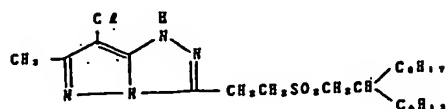
C - (58)



C - (59)



C - (60)



本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-

エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および合戦用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げる事ができる。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、№17643の28頁、および同№18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、№17643の28~29頁、および同№

アゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ(2,2)オクタン)類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミ

18716の651左欄~右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチ

ノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)、及びそれらの塩を代表例として上げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせる用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を

低減させておくことにより500 μ 以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノロン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(II)もしくはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエテ

ントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(II)錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(II)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(II)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている；米国特許第3,893,858号、

西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32,736号、同53-57,831号、同53-37,418号、同53-72,623号、同53-95,630号、同53-95,631号、同53-10,4232号、同53-124,424号、同53-141,623号、同53-28,426号、リサーチ・ディスクロージャー17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140,129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8,506号、特開昭52-20,832号、同53-32,735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化物質；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42,434号、同49-59,644号、同5

3-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号同58-163,940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着すると共にこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物質等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、

脱色処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の流注方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248-253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭61-131、632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8、5

42号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防菌技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8、543号、同58-14、834号、同60-220、345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光

材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱色工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要

に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64,339号、同57-144,547号、および同58-115,438号等記載されている。

本発明における各種処理液は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節減のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133,449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

実施例

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料1を作製した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀のg/m²単位で表した量を、またカプラー、添加剤およびゼラチンについてはg/m²単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	・・・0.2
ゼラチン	・・・1.3
ExM-9	・・・0.06
UV-1	・・・0.03
UV-2	・・・0.06
UV-3	・・・0.08
Solv-1	・・・0.15

ゼラチン	・・・1.0
ExS-1	・・・4×10 ⁻⁴
ExS-2	・・・5×10 ⁻⁴
ExC-1	・・・0.05
ExC-2	・・・0.50
ExC-3	・・・0.03
ExC-4	・・・0.12
ExC-5	・・・0.01

第4層 (高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 6モル%、コアシ
ェル比1:1の内部高AgI型、球相当
径0.7μm、球相当径の変動係数15%、
板状粒子、直径/厚み比5.0)

塗布銀量	・・・0.7
ゼラチン	・・・1.0
ExS-1	・・・3×10 ⁻⁴
ExS-2	・・・2.3×10 ⁻³
ExC-6	・・・0.11
ExC-7	・・・0.05
ExC-4	・・・0.05

Solv-2	・・・0.15
Solv-3	・・・0.05

第2層 (中間層)

ゼラチン	・・・1.0
UV-1	・・・0.03
ExC-4	・・・0.02
ExF-1	・・・0.004
Solv-1	・・・0.1
Solv-2	・・・0.1

第3層 (低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%、均一
AgI型、球相当径0.5μm、球相当
径の変動係数20%、板状粒子、直径/厚み
比3.0)

塗布銀量	・・・1.2
沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%、均一 AgI型、球相当径0.3μm、球相当 径の変動係数15%、球形粒子、直径/厚み 比1.0)	
塗布銀量	・・・0.6

Solv-1	・・・0.05
Solv-3	・・・0.05

第5層 (中間層)

ゼラチン	・・・0.5
Cpd-1	・・・0.1
Solv-1	・・・0.05

第6層 (低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%、コアシ
ェル比1:1の表面高AgI型、球相当
径0.5μm、球相当径の変動係数15%、
板状粒子、直径/厚み比4.0)

塗布銀量	・・・0.35
沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%、均一 AgI型、球相当径0.3μm、球相当 径の変動係数25%、球形粒子、直径/厚み 比1.0)	
塗布銀量	・・・0.20
ゼラチン	・・・1.0
ExS-3	・・・5×10 ⁻⁴
ExS-4	・・・3×10 ⁻⁴

ExS-5	... 1×10^{-4}
ExM-8	... 0.4
ExM-9	... 0.07
ExM-10	... 0.02
ExY-11	... 0.03
Solv-1	... 0.3
Solv-4	... 0.05

第7層 (高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4モル%、コアシ
 ェル比1:3の内部高AgI型、球相当
 径 $0.7 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%、
 板状粒子、直径/厚み比 5.0)

塗布銀量	... 0.8
ゼラチン	... 0.5
ExS-3	... 5×10^{-4}
ExS-4	... 3×10^{-4}
ExS-5	... 1×10^{-4}
ExM-8	... 0.1
ExM-9	... 0.02
ExY-11	... 0.03

ExS-3	... 8×10^{-4}
ExY-13	... 0.11
ExM-12	... 0.03
ExM-14	... 0.10
Solv-1	... 0.20

第10層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	... 0.05
ゼラチン	... 0.5
Cpd-2	... 0.13
Solv-1	... 0.13
Cpd-1	... 0.10

第11層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 4.5モル%、均一
 AgI型、球相当径 $0.7 \mu\text{m}$ 、球相当径
 の変動係数15%、板状粒子、直径/厚み
 比 7.0)

塗布銀量	... 0.3
沃臭化銀乳剤 (AgI 3モル%、均一 AgI型、球相当径 $0.3 \mu\text{m}$ 、球相当径 の変動係数25%、板状粒子、直径/厚み	

ExC-2	... 0.03
ExM-14	... 0.01
Solv-1	... 0.2
Solv-4	... 0.01

第8層 (中間層)

ゼラチン	... 0.5
Cpd-1	... 0.05
Solv-1	... 0.02

第9層 (赤感層に対する重層効果のドナー層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%、コアシ
 ェル比2:1の内部高AgI型、球相当
 径 $1.0 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%、
 板状粒子、直径/厚み比 6.0)

塗布銀量	... 0.35
沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%、コアシ ェル比1:1の内部高AgI型、球相当 径 $0.4 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%、 板状粒子、直径/厚み比 6.0)	
塗布銀量	... 0.20
ゼラチン	... 0.5

比 7.0)

塗布銀量	... 0.15
ゼラチン	... 1.6
ExS-6	... 2×10^{-4}
ExC-16	... 0.05
ExC-2	... 0.10
ExC-3	... 0.02
ExY-13	... 0.07
ExY-15	... 1.0
Solv-1	... 0.20

第12層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 10モル%、内部高
 AgI型、球相当径 $1.0 \mu\text{m}$ 、球相当径
 の変動係数25%、多重双晶板状粒子、
 直径/厚み比 2.0)

塗布銀量	... 0.5
ゼラチン	... 0.5
ExS-6	... 1×10^{-4}
ExY-15	... 0.20
ExY-13	... 0.01

特開平1-178961 (22)

Solv-1	・・・0.10
第13層 (第1保護層)	
ゼラチン	・・・0.8
UV-4	・・・0.1
UV-5	・・・0.15
Solv-1	・・・0.01
Solv-2	・・・0.01

第14層 (第2保護層)

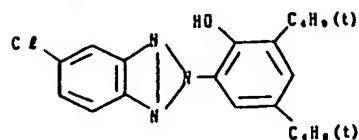
微粒子炭素化銀乳剤 (AgI 2 モル%)、

均-AgI型、球相当径 0.07 μm)

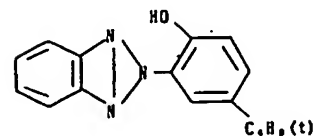
	・・・0.5
ゼラチン	・・・0.45
ポリメチルメタクリレート粒子	
(直径 1.5 μm)	・・・0.2
H-1 (本発明)	・・・0.3
Cpd-5	・・・0.3
Cpd-6	・・・0.3

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤Cpd-3 (0.04 g/㎡)、界面活性剤Cpd-4 (0.02 g/㎡) を塗布助剤として添加した。

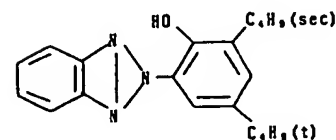
UV-1



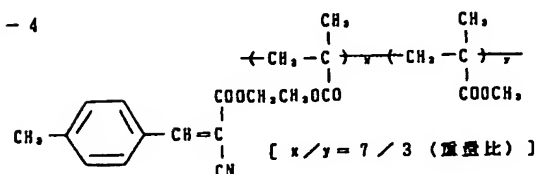
UV-2



UV-3



UV-4



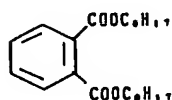
UV-5



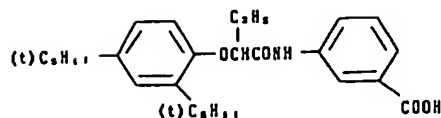
Solv-1 リン酸トリクレジル

Solv-2 フタル酸ジブチル

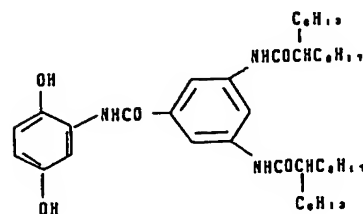
Solv-3



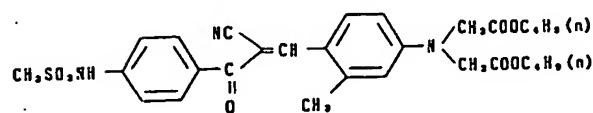
Solv-4



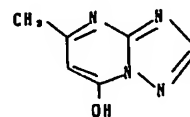
Cpd-1



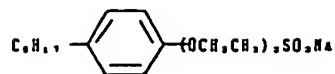
Cpd-2



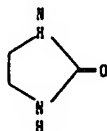
Cpd-3



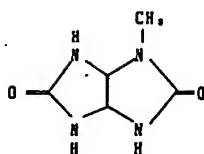
C p d - 4



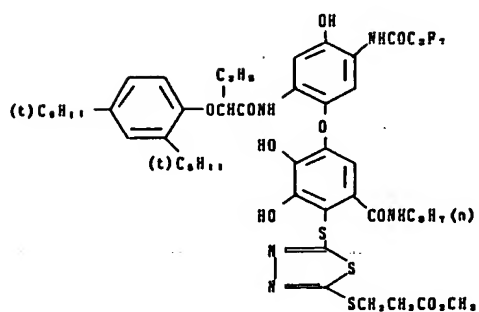
C p d - 5



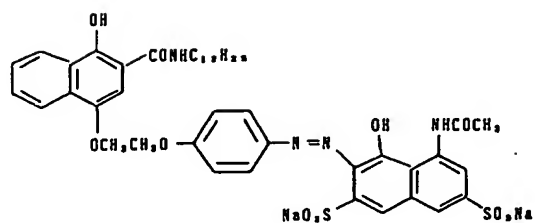
C p d - 6



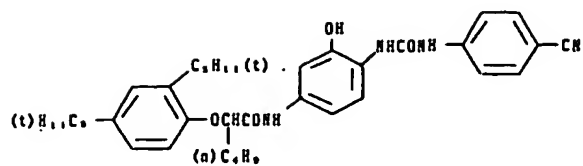
E x C - 3



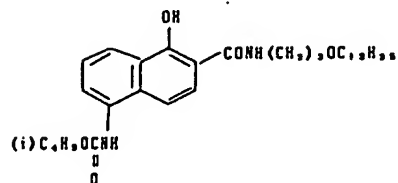
E x C - 4



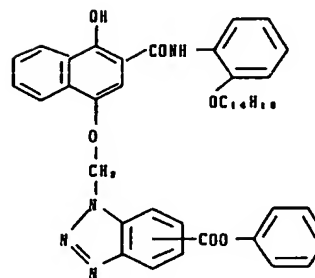
E x C - 1



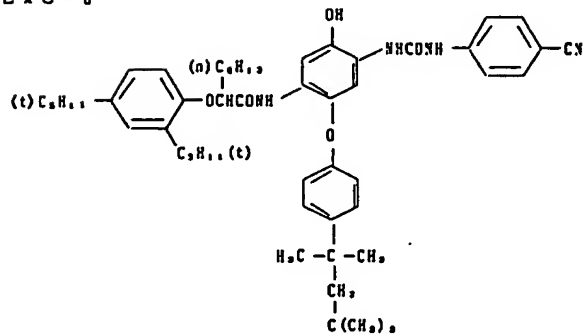
E x C - 2



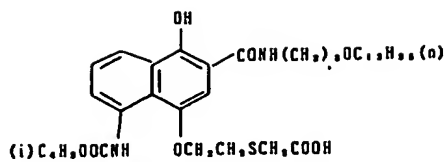
E x C - 5



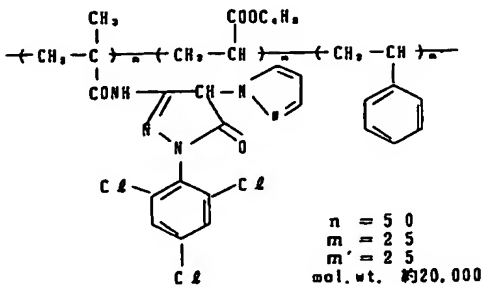
E x C - 6



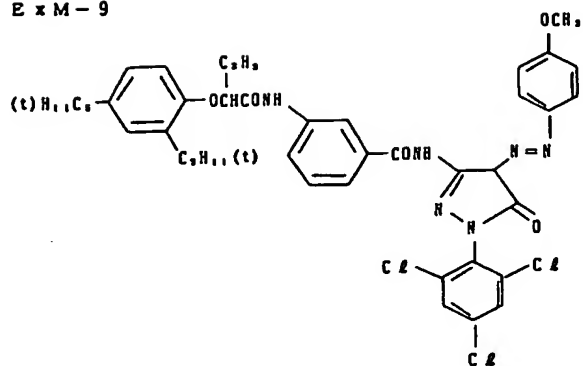
Ex C-7



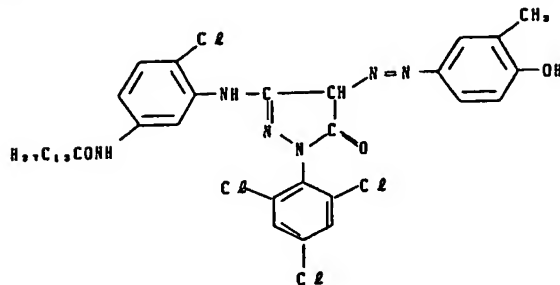
Ex M-8



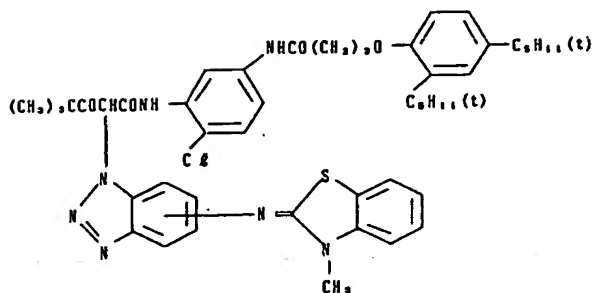
Ex M-9



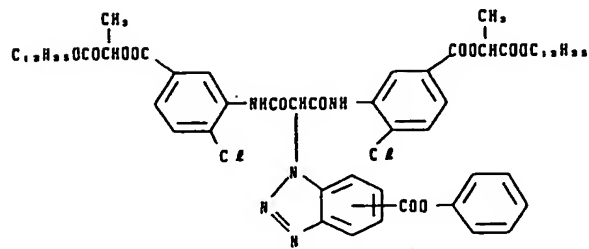
Ex M-10



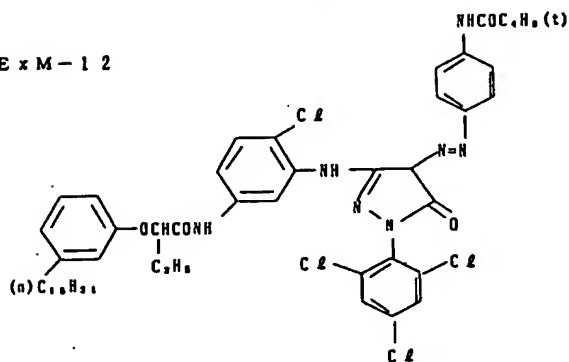
Ex Y-11



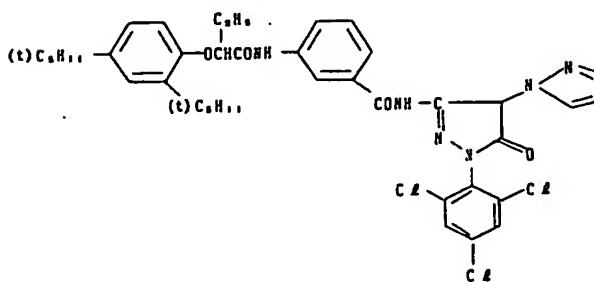
Ex Y-13



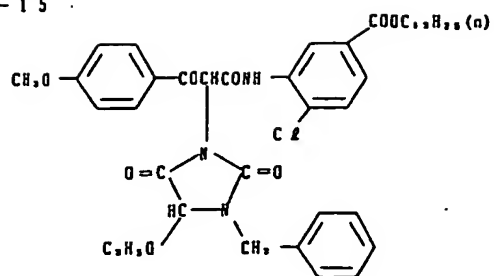
Ex M-12



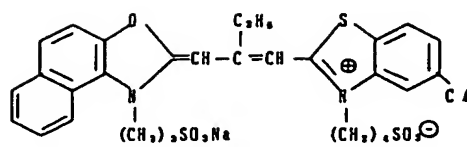
Ex M-14



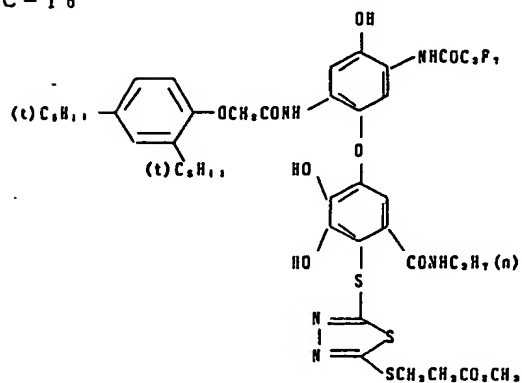
Ex Y-15



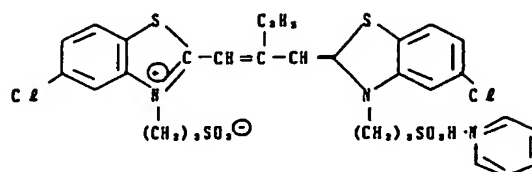
Ex S-1



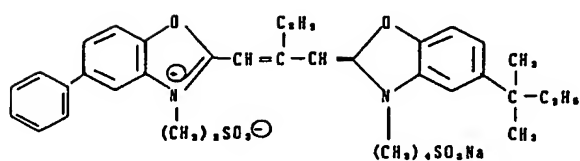
Ex C-16



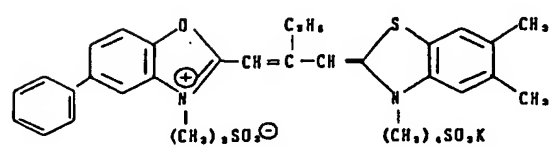
Ex S-2



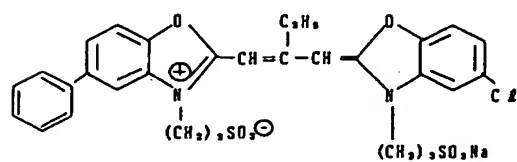
Ex S-3



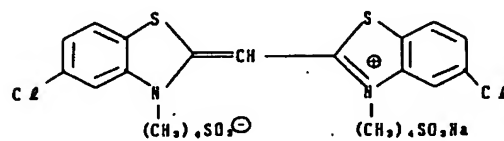
Ex S-5



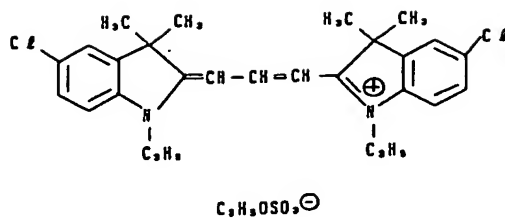
Ex S-4



Ex S-6



E x F - 1



次に試料2-7を下記のように作成した。

(試料2) …本発明

試料1の第4層、第7層、第12層に、本発明の化合物F-1のメタノール溶液をそれぞれ $2.5 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ 、 $1.8 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ の塗布量になるように添加した以外は試料1と同様にして試料2を作成した。

(試料3) …本発明

試料2の第4層、第7層、第12層に添加したF-1を本発明の化合物F-2におきかえた以外は試料2と同様にして試料3を作成した。

(試料4) …本発明

試料2の第4層、第7層、第12層に添加したF-1を本発明の化合物F-4におきかえた以外は試料2と同様にして試料4を作成した。

(試料5)

試料1の硬膜剤H-1のかわりに下記硬膜剤Cpd-7を 0.4g/m^2 の塗布量になるようにおきかえた以外は試料1と同様にして試料5を作成した。

Cpd-7



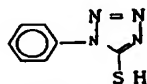
(試料6)

試料2の硬膜剤H-1のかわりに比較用硬膜剤Cpd-7を 0.4g/m^2 の塗布量になるようにおきかえた以外は試料2と同様にして試料6を作成した。

(試料7)

試料1の第4層、第7層、第12層に下記化学構造を持つカブリ防止剤Cpd-8のメタノール溶液をそれぞれ $5.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 、 $3.6 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 、 $2.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ の塗布量になるように添加した以外は試料1と同様にして試料7を作成した。

Cpd-8



(硬膜度の経時変化テスト)

作成した試料を25℃、40%RHの雰囲気中で保存し、塗布後、7日および30日経過した時点でサンプルをとり出し、25℃の水に3分間浸漬した際の膨潤膜厚量を測定した。測定した結果について以

下の式に従って膨潤度を計算すると第1表の様になった。

$$(\text{膨潤度}) = \frac{(\text{膨潤によって増加した膜厚})}{(\text{乾燥時の全膜厚}) - (\text{支持体厚み})}$$

第1表

試料 No.	膨 潤 度	
	7 日 経 時	30 日 経 時
1 (比較例)	1.43	1.39
2 (本発明)	1.41	1.38
3 (")	1.45	1.41
4 (")	1.49	1.43
5 (比較例)	2.32	1.43
6 (")	2.18	1.47
7 (")	1.48	1.42

第1表の結果より、試料1～4および試料7では経時7日目の試料と経時30日目の試料で膨潤度の変化がきわめて小さいのに対し、試料5および試料6では硬膜反応が遅く、後硬膜が大きい。

(カブリ、保存性テスト)

後硬質の殆んど見られなかった試料1~4および試料7について、25℃、40%RHの雰囲気中で10日保存したサンプルおよびさらに60℃、30%RHの雰囲気中で10日間保存したサンプルにセンシトメトリー用の露光を与え、下記に示す現像処理を行ない、センシトメトリーをした。結果を第2表にまとめた。

(現像処理方法)

工 程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	6分30秒	38℃
水 洗	2分10秒	24℃
定 着	4分20秒	38℃
水 洗(1)	1分05秒	24℃
水 洗(2)	2分10秒	24℃
安 定	1分05秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

次に、処理液の組成を記す。

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水(27%)	6.5 ml
水を加えて	1.0 l
pH	6.0

(定着液)

	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5
亜硫酸ナトリウム	7.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	170.0 ml
水を加えて	1.0 l
pH	6.7

(発色現像液)

	(単位 g)
ジエレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリアン-1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 l
pH	10.05

(漂白液)

	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0

(安定液)

	(単位 g)
ホルマリン(37%)	2.0 ml
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル(平均重合度10)	0.3
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
水を加えて	1.0 l
pH	5.0~8.0
	(以下余白)

第2表

試料名		写 真 性		
		25℃、40%RH、 10日経時		25℃、40%RH 10日経時後さ らに60℃、30% RH10日経時
		カブリ ^{*1}	相対感度 ^{*2}	カブリ ^{*3}
1(比較例)	B	0	0	+0.29
	G	0	0	+0.27
	R	0	0	+0.32
2(本発明)	B	-0.03	+0.01	+0.06
	G	-0.01	-0.01	+0.05
	R	-0.02	0	+0.08
3(")	B	-0.02	0	+0.07
	G	-0.03	0	+0.06
	R	-0.01	+0.01	+0.05
4(")	B	-0.01	+0.01	+0.08
	G	-0.02	0	+0.07
	R	-0.03	-0.01	+0.05
7(比較例)	B	-0.03	-0.08	+0.06
	G	-0.02	-0.08	+0.05
	R	-0.03	-0.07	+0.05

- ^{*1} 試料1のカブリ値を0とした相対値
^{*2} カブリ+0.2の濃度を与える露光量の逆数の対数であり、試料1を0とした相対値
^{*3} 25℃、40%RH、10日経時後のカブリ値を0とした相対値

第2表の結果から、試料1では60℃、30%RH、10日間経時することによって、大きくカブリが上昇するのに対し、本発明の試料2、3、4ではカブリの上昇が小さいことがわかる。また試料7では大幅な感度の低下が見られた。

第1表および第2表の結果から明らかなように、本発明によるハロゲン化銀カラー写真感光材料である試料2、3、4では、後硬膜も見られず、生感材の経時保存カブリの増大を抑制することができた。

さらに本発明の試料2、3、4を35mmフィルムの形に加工し、パトローネに装着し、円筒形のプラスチック製パトローネケース中で、25℃、50%RHの雰囲気中で6ヶ月保存しても実質的な写真性能劣化はなかった。

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.